

162-89

AU 133

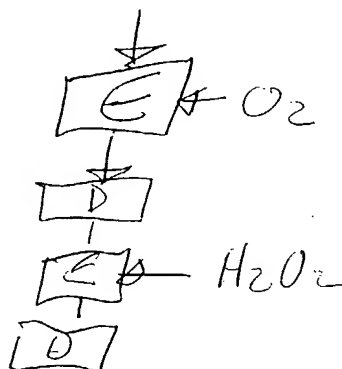
48705

(AU 8664492)

EP 0222674

(MAY 1987)

MAY 1987



<p>87-137655/20 F09 AQOR 30.10.85 ATOCHEM *EP -222-674-A 30.10.85-FR-016332 (20.05.87) D21c-09/10 Bleaching chemical pulp with chlorine and its dioxide - also involves use of oxygen and hydrogen peroxide during alkaline extraction steps C87-057315 E(AT BE DE ES FR IT SE)</p>	F(5-A2B)
<p>Chemical paper pulp is bleached by successively:- (1) treating the pulp with Cl_2 and ClO_2 acting in one sole bath; (2) effecting an alkaline extraction with NaOH; (3) treating the pulp with ClO_2; ✓ (4) again effecting an alkaline extraction with NaOH; and (5) again treating the pulp with ClO_2. ✓ The improvement is that the pulp is also subjected to the action of oxygen in step (2) and to the action of H_2O_2 in step (4). <u>ADVANTAGES</u> The use of both oxygen and H_2O_2 results in a bleached pulp of improved whiteness. <u>PREFERRED CONDITIONS</u> The pulp is a resinous wood pulp. Amt. of oxygen used</p>	<p>in (2) is 0.2-1 wt.% (w.r.t. dry pulp) and step (2) is effected at 50-80°C. with 2-5 wt.% NaOH to give a pulp of consistency 10-15%. Amt. of H_2O_2 used in (4) is 0.1-0.5 wt.% and step (4) is carried out at 70-90°C. using 0.5-2 wt.% NaOH to give a pulp of consistency 10-15%. Step (1) is carried out at 20-50°C., the amt. of active chlorine in the form of chlorine and its dioxide being 3-10 wt.% (w.r.t. dry pulp), with the ClO_2 forming pref. 10-70 (50) wt.% of total active chlorine. In step (1) the pulp has a consistency of 3-5%. Pref. the action of ClO_2 precedes that of chlorine. Both steps (3) and (5) are at 60-90°C.. The pulp used for the process has a consistency of 10-15%. <u>EXAMPLE</u> The raw pulp used resulted from the Kraft digestion of a resinous wood of Kappa index 30 and whiteness 26.6°ER. Steps (1) to (5) were effected under the following conditions:- Step (1): 5.7% total active chlorine; 14% ClO_2 active chlorine (w.r.t. total active chlorine), ClO_2 action temp. EP-222674-A</p>

© 1987 DERWENT PUBLICATIONS LTD.

128, Theobalds Road, London WC1X 8RP, England

US Office: Derwent Inc. Suite 500, 6845 Elm St. McLean, VA 22101

Unauthorised copying of this abstract not permitted.

⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑰ Numéro de dépôt: **86420266.8**

⑱ Int. Cl.⁴: **D 21 C 9/10**

⑳ Date de dépôt: **28.10.86**

㉑ Priorité: **30.10.85 FR 8516332**

㉒ Date de publication de la demande:
20.05.87 Bulletin 87/21

㉓ Etats contractants désignés:
AT BE DE ES FR IT SE

㉔ Demandeur: **ATOCHEM**
4 & 8, Cours Michelet La Défense 10
F-92800 Puteaux (FR)

㉕ Inventeur: **Bourson, Lucien**
28 avenue Gambetta
F-92270 Bois-Colombes (FR)

㉖ **Procédé de blanchiment de pâtes papetières chimiques.**

㉗ Procédé de blanchiment de pâtes papetières chimiques consistant, dans une séquence de blanchiment du type C/D-E-D-E-D à associer l'action de l'hydrogène dans la première extraction alcaline à celle du peroxyde d'hydrogène dans la deuxième extraction alcaline.

Description

PROCEDE DE BLANCHIMENT DE PATES PAPETIERES CHIMIQUES

La présente invention concerne un procédé de blanchiment de pâtes papetières chimiques.

Le blanchiment des pâtes papetières chimiques, c'est-à-dire des pâtes de cellulose écrues obtenues par cuisson de matières ligno-cellulosiques selon les procédés dits au sulfite, au sulfate ou Kraft, à la soude ou au carbonate, est généralement pratiqué dans l'industrie à l'aide de chlore ou de dérivés chlorés ayant comme le chlore un caractère oxydant, tels que le bioxyde de chlore ClO_2 ou l'hypochlorite de sodium NaOCl .

Aucun de ces agents oxydants n'est toutefois capable d'assurer seul un blanchiment satisfaisant en une seule opération. Il est nécessaire d'opérer en plusieurs étapes distinctes et à des opérations intermédiaires telles qu'en particulier des opérations dites d'extraction en bain alcalin.

L'intervention d'agents oxydants non chlorés dans des séquences de blanchiment basées sur l'action d'agents chlorés a été proposée pour limiter la quantité de ceux-ci ordinairement engagée et les conséquences désavantageuses de leur emploi comme en particulier la délivrance d'effluents par trop fortement colorés, polluants et corrosifs.

C'est ainsi que, par exemple, dans une séquence de blanchiment incluant classiquement la suite d'étapes suivantes : un traitement au moyen de chlore et de bioxyde de chlore en solution, une première extraction alcaline au moyen d'hydroxyde de sodium en solution, un traitement au moyen de bioxyde de chlore en solution, une deuxième extraction alcaline du type de la première, un second traitement au moyen de bioxyde de chlore en solution, il a été proposé de faire agir soit l'oxygène au cours de la première extraction alcaline, soit le peroxyde d'hydrogène au cours de la deuxième extraction alcaline.

La mise en oeuvre de la sorte, l'un excluant l'autre, de l'oxygène d'une part, du peroxyde d'hydrogène d'autre part, permet, dans un cas comme dans l'autre, de réduire de manière pratiquement semblable la quantité d'agents de blanchiment chlorés normalement nécessaire à l'obtention d'un effet de blanchiment donné, mais encore très insuffisante sur le plan de l'économie du procédé comme sur celui de l'amoindrissement des inconvénients signalés plus haut.

Le procédé de l'invention présente l'avantage d'atteindre le but visé sur les deux plans ci-dessus sans de plus porter la moindre atteinte à la qualité de la pâte blanchie finalement obtenue.

Il est caractérisé en ce que, dans une séquence de blanchiment d'une pâte papetière chimique incluant successivement un traitement de la pâte au moyen de chlore et de bioxyde de chlore en solution agissant en un seul bain, une première extraction alcaline au moyen d'hydroxyde de sodium en solution, un traitement de la pâte au moyen de bioxyde de chlore en solution, une deuxième extraction alcaline au moyen d'hydroxyde de sodium en solution et encore un traitement au moyen de bioxyde de chlore en solution, la pâte est soumise à la fois à l'action de l'oxygène au cours de la première extraction alcaline et à l'action du peroxyde d'hydrogène au cours de la deuxième extraction alcaline.

Le procédé de l'invention convient spécialement bien pour le blanchiment des pâtes papetières chimiques de bois de résineux.

La quantité d'oxygène au cours de la première extraction alcaline est généralement comprise entre 0,2% et 1% en poids du poids de pâte sèche.

La quantité de peroxyde d'hydrogène mis en oeuvre au cours de la deuxième extraction alcaline est le plus souvent comprise entre 0,1 % et 0,5 % en poids du poids de pâte sèche.

Le traitement de la pâte au moyen de chlore et de bioxyde de chlore en solution est effectué de manière connue en un seul bain, au moyen d'une quantité de chlore actif total sous forme de chlore et de bioxyde de chlore comprise le plus souvent entre 3 % et 10 % en poids du poids de pâte sèche, la quantité de bioxyde de chlore pouvant avantageusement représenter de 10 % à 70 %, de préférence jusqu'à 50 % du chlore actif total, à une température en général comprise entre 20°C et 50 °C, pendant une durée pouvant être comprise entre 5 minutes et 60 minutes, l'action du bioxyde de chlore s'exerçant simultanément ou, de préférence, antérieurement à celle du chlore et la pâte ayant une consistance comprise le plus couramment entre environ 3 % et 5 %.

La première extraction alcaline est réalisée en présence d'oxygène comme elle l'est d'habitude en l'absence de ce réactif, à une température comprise entre environ 50°C et 80°C, pendant une durée le plus souvent comprise entre 1 heure et 2 heures, au moyen d'une quantité d'hydroxyde de sodium généralement comprise entre 2 % et 5 % en poids du poids de la pâte sèche, la consistance de la pâte pouvant être comprise le plus souvent entre 10 % et 15 %.

Le traitement de la pâte au moyen de bioxyde de chlore, qui suit la première extraction alcaline, porte sur une pâte dont la consistance est entre environ 10 % et 15 %, durant environ 1 heure à 4 heures à une température généralement comprise entre 60°C et 90°C.

La seconde extraction alcaline, pratiquée en présence du peroxyde d'hydrogène, est réalisée à une température comprise le plus souvent entre environ 70°C et 90°C durant environ 0,5 heure à 2 heures, à l'aide d'une quantité d'hydroxyde de sodium représentant généralement de 0,5 % à 2 % en poids du poids de pâte sèche, la consistance de la pâte étant le plus fréquemment comprise entre 10 % et 15 %.

Le traitement de la pâte par le bioxyde de chlore, qui suit la deuxième extraction alcaline, est effectué dans des conditions analogues à celles décrites pour le traitement au moyen du même réactif qui suit la première extraction alcaline.

La quantité de bioxyde de chlore globalement engagé dans les deux traitements de la pâte au moyen de ce réactif qui suivent respectivement la première et la deuxième extraction alcaline, dépend des conditions adoptées selon l'invention pour l'intervention combinée de l'oxygène et du peroxyde d'hydrogène. Elle reste très inférieure, comme il ressort des exemples qui sont donnés plus loin, à celle généralement comprise entre 1 % et 4 % en poids du poids de pâte sèche, qui est exigée, en l'absence de l'invention combinée de l'oxygène et du peroxyde d'hydrogène selon l'invention, pour atteindre le même effet de blanchiment que celui procuré en procédant selon l'invention.

Les conditions du procédé de l'invention peuvent être avantageusement déterminées pour qu'elle n'excède pas 1 % et soit même nettement inférieure à 0,5 % en poids du poids de pâte sèche.

Les exemples ci-après, donnés à titre indicatif mais non limitatif illustrent l'invention ou sont fournis à titre comparatif.

Pour désigner les différentes étapes successives des séquences de blanchiment évoquées dans les exemples, les symboles suivants ont été adoptés :

C/D : traitement de la pâte au moyen du bioxyde de chlore et du chlore en un seul bain, l'action du bioxyde de chlore précédant celle du chlore.

E₁ : extraction alcaline au moyen d'hydroxyde de sodium en solution.

E₁/O : E₁ avec intervention de l'oxygène.

D₁ : traitement de la pâte au moyen du bioxyde de chlore, qui suit la première extraction alcaline E₁ ou E₁O suivant le cas.

E₂ : même signification que E₁.

E₂/P : E₂ avec intervention du peroxyde d'hydrogène.

D₂ : même signification que D₁, D₂ venant à la suite de la deuxième extraction alcaline E₂ ou E₂/P suivant le cas.

Dans tous les exemples les quantités de réactifs sont exprimées en pour cent en poids par rapport au poids de pâte sèche, sauf en cas d'indication particulière.

L'état de la pâte est défini par son degré de polymérisation dp et par sa blancheur exprimée en degrés ELREPHO : °ER telle qu'elle est mesurée communément par l'homme du métier au moyen d'un spectrophotomètre ELREPHO de la Société CARL ZEISS.

EXEMPLE 1

Une pâte chimique écrue qui résulte d'une cuisson KRAFT de bois de résineux, dont l'indice KAPPA par lequel est illustrée la teneur de la pâte en lignine est de 30 et dont la blancheur est mesurée comme correspondant à 26,6 °ER, est soumise à C/D dans les conditions suivantes :

- . chlore actif total : 5,7 %
- . chlore actif ClO₂ : 14 % du chlore actif total
- . action de ClO₂ : température : 25°C
durée : 0,25 heure
- . action du Cl₂ : température : 40°C
durée : 0,5 heure
- . pâte, consistance : 3,2 %

L'extraction alcaline E₁/O qui suit est réalisée dans les conditions suivantes :

- . NaOH : 3,9 %
- . O₂ : 0,5 %
- . température : 60°C, (la pression étant dans ce cas de 2 bars).
- . durée : 1,5 heure
- . pâte, consistance : 10 %

Puis D₁ est réalisé ainsi :

- . ClO₂ : 0,3 %
- . température : 70°C
- . durée : 2,5 heures
- . pâte, consistance : 10 %,

E₂/P comme suit :

- . NaOH : 0,75 %
- . H₂O₂ : 0,20 %
- . température : 80°C
- . durée : 1,5 heure
- . pâte, consistance : 10 %

et enfin, D₂ de la façon ci-dessous :

- . ClO₂ : 0,2 %
- . température : 80°C
- . durée : 2,5 heures
- 5 . pâte, consistance : 10 %

La pâte blanchie qui résulte finalement de cette séquence de blanchiment a une blancheur de 90,1° ER. Dans un but de comparaison, il est fait en sorte que le procédé décrit ci-dessus ne comporte plus l'intervention de l'oxygène, ni celle du peroxyde d'hydrogène.

10 Il n'est retrouvé une blancheur voisine de 89° ER (88,4° ER) que lorsque est engagée par comparaison au procédé selon l'invention, une quantité de ClO₂ 4 fois supérieure en D₁, 3 fois supérieure en D₂.

Toujours dans un but de comparaison, une blancheur de 89° ER ne peut être retrouvée, lorsque, par rapport au procédé de l'invention, il est omis de procéder à l'intervention soit de l'oxygène, soit du peroxyde, qu'à la condition de concéder une consommation en ClO₂ en D₁ et D₂ au moins 2 fois plus élevée qu'en procédant selon l'invention.

15 Enfin la mise en jeu des quantités de ClO₂ en D₁ et en D₂, respectivement, comme dans le procédé de l'invention, conduit malgré tout à une blancheur de la pâte obtenue fortement diminuée lorsque soit l'oxygène, soit le peroxyde d'hydrogène n'intervient plus d'une façon conjuguée avec l'autre comme dans l'invention.

Ainsi, en mettant en jeu en D₁ et D₂ les quantités de ClO₂ mentionnées dans le procédé de l'invention décrit au début de cet exemple, mais en supprimant l'intervention du peroxyde d'hydrogène, la blancheur de la pâte 20 finalement obtenue n'est plus que de 84,9° ER.

Le procédé conduit comme dans l'invention délivre une pâte blanchie dont les qualités, en particulier de dp, sont au moins égales à celles des pâtes blanchies obtenues par les procédés connus, et ce, bien que l'on ait pu craindre le contraire.

25 EXEMPLE 2

En réalisant le procédé de l'invention comme il est décrit en début de l'exemple 1 jusqu'à D₁, mais, à partir de D₁, d'une manière qui diffère de celle de l'exemple 1 en ce que les quantités de ClO₂ mis en jeu en D₁ et D₂ sont de 0,1 % et 0,4 % respectivement et en ce que la quantité de peroxyde d'hydrogène en E₂/P n'est plus que de 0,1 %, l'indice de blancheur de la pâte ainsi blanchie atteint encore près de 88,5° ER.

30 Cet exemple illustre le fait que même en ne mettant en jeu qu'une très faible quantité de peroxyde d'hydrogène, l'effet multiplicateur des actions conjuguées selon l'invention de l'oxygène et du peroxyde d'hydrogène reste pleinement assuré.

35

Revendications

1. Procédé de blanchiment de pâtes papetières chimiques caractérisé en ce que, dans une séquence de blanchiment incluant successivement un traitement de la pâte au moyen de chlore et de bioxyde de chlore agissant en un seul bain, une première extraction alcaline au moyen d'hydroxyde de sodium, un 40 traitement de la pâte au moyen de bioxyde de chlore, une deuxième extraction alcaline au moyen d'hydroxyde de sodium et encore un traitement de la pâte au moyen de bioxyde de chlore, la pâte est soumise à la fois l'action de l'oxygène au cours de la première extraction alcaline et à l'action du peroxyde d'hydrogène au cours de la deuxième extraction alcaline.

45 2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que la pâte est une pâte de bois de résineux.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2 caractérisé en ce que la quantité d'oxygène mis en oeuvre au cours de la première extraction alcaline est comprise entre 0,2 % et 1 % en poids du poids de la pâte sèche.

50 4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que la première extraction alcaline est réalisée à une température comprise entre 50°C et 80°C au moyen d'une quantité d'hydroxyde de sodium comprise entre 2 % et 5 % en poids du poids de la pâte sèche.

5. Procédé selon la revendication 4 caractérisé en ce que la consistance de la pâte est comprise entre 10 % et 15 %.

55 6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisé en ce que la quantité de peroxyde d'hydrogène mis en oeuvre au cours de la deuxième extraction alcaline est comprise entre 0,1 % et 0,5 % en poids du poids de la pâte sèche.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisé en ce que la deuxième extraction alcaline est réalisée à une température comprise entre 70°C et 90°C au moyen d'une quantité d'hydroxyde de sodium comprise entre 0,5 % et 2 % en poids du poids de pâte sèche.

60 8. Procédé selon la revendication 7 caractérisé en ce que la consistance de la pâte est comprise entre 10 % et 15 %.

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 caractérisé en ce que le traitement de la pâte au moyen de chlore et de bioxyde de chlore en un seul bain est réalisé à une température comprise entre 20°C et 50°C, la quantité de chlore actif total sous forme de chlore et de bioxyde de chlore étant comprise entre 65 3 % et 10 % en poids du poids de la pâte sèche.

10. Procédé selon la revendication 9 caractérisé en ce que le bioxyde de chlore représente 10 % à 70 %, de préférence jusqu'à 50 % du chlore actif total.

11. Procédé selon l'une des revendications 9 et 10 caractérisé en ce que la consistance de la pâte est comprise entre 3 % et 5 %.

12. Procédé selon l'une des revendications 9 à 11 caractérisé en ce que l'action du bioxyde de chlore précède celle du chlore.

13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12 caractérisé en ce que le traitement de la pâte au moyen de bioxyde de chlore qui suit la première extraction alcaline et le traitement de la pâte au moyen de bioxyde de chlore qui suit la deuxième extraction alcaline sont réalisés à une température comprise entre 60°C et 90°C.

14. Procédé selon la revendication 13 caractérisé en ce que le traitement porte sur une pâte dont la consistance est comprise entre 10 % et 15 %.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65



EP 86 42 0266

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS															
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 4)												
X, Y	TAPPI JOURNAL, Vol. 67, no. 3, mars 1984, pages 66-68; Atlanta, Georgia, US; S.NIELSEN: "Optimizing a southern kraft softwood bleach plant when design capacity is exceeded" * En entier, en particulier page 68, colonne de droite, deux derniers alinéas "Future efforts" *	1,2,6, 13	D 21 C 9/10												
P, X Y	--- TAPPI JOURNAL, vol. 69, no. 7, juillet 1986, pages 90-93, Atlanta, Georgia, US; D.LACHENAL et al.: "Reinforcement of Oxygen-Alkali Extraction with hydrogen peroxide or hypochlorite" * Page 91, colonne de gauche, dernier alinéa et colonne au milieu, première ligne *	1,3-5, 7-14	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 4) D 21 C												
A	--- TAPPI JOURNAL, vol. 66, no. 8, août 1983, pages 77-80, Atlanta, Georgia, US; W.H.RAPSON et al.: "Peroxide or hypochlorite in the E2 stage of CEDED bleaching of kraft pulp : effect on shilves" * En entier * --- -/-	1,2,6- 8,13													
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications															
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 19-01-1987	Examineur NESTBY K.												
<table border="0"><tr><td>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</td><td>T : théorie ou principe à la base de l'invention</td></tr><tr><td>X : particulièrement pertinent à lui seul</td><td>E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date</td></tr><tr><td>Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie</td><td>D : cité dans la demande</td></tr><tr><td>A : arrière-plan technologique</td><td>L : cité pour d'autres raisons</td></tr><tr><td>O : divulgation non-écrite</td><td></td></tr><tr><td>P : document intercalaire</td><td>& : membre de la même famille, document correspondant</td></tr></table>				CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES	T : théorie ou principe à la base de l'invention	X : particulièrement pertinent à lui seul	E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date	Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie	D : cité dans la demande	A : arrière-plan technologique	L : cité pour d'autres raisons	O : divulgation non-écrite		P : document intercalaire	& : membre de la même famille, document correspondant
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES	T : théorie ou principe à la base de l'invention														
X : particulièrement pertinent à lui seul	E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date														
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie	D : cité dans la demande														
A : arrière-plan technologique	L : cité pour d'autres raisons														
O : divulgation non-écrite															
P : document intercalaire	& : membre de la même famille, document correspondant														



DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			Page 2
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 4)
A	TAPPI JOURNAL, vol. 67, no. 6, juin 1984, pages 54-57, Atlanta, Georgia, US; S.M.ENZ et al.: "Oxidative extraction: an opportunity for splitting the bleach plant" * En entier *	1-5, 9-14	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 4)
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 19-01-1987	Examineur NESTBY K.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			